مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران
سال بیست و چهارم، شمارهٔ سوم، پاییز ۹۵، از صفحهٔ ۴۹۳ تا ۵۰۲
انجمن بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران

بررسی اثر دمای بازپخت بر میکروکرنش‌های شبکه‌ی نانو ذرات اکسید قلع تهیه شده به روش سل- ژل

لیلی متولی زاده*، فاطمه سپهوند

گروه فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مشهد، مشهد، ایران

(دریافت مقاله: ۹۴/۸/۳۰، نسخه نهایی: ۹۴/۱۰/۱۵)

چکیده: نانوذرات اکسید قلع به روش سل- ژل در دماهای مختلفِ بازپخت، تهیه شدند. برای بررسی ساختاری و شکل ظاهری نانوذرات از پراش‌سنج پرتو ایکس و تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی استفاده شد. الگوهای پراش پرتو ایکس نانوذرات تهیه شده در دماهای بازپخت ^{o}C ۳۵۰، ۴۵۰ و ۵۵۰ نشان می‌دهند که این نمونه‌ها تک فاز هستند. در این الگوها، با افزایش دما، قله‌ها تیزتر شده‌اند که مربوط به تقویت نظم بلوری و کاهش کرنش شبکه است و نشان می‌دهد نقایص بلوری و چگالی نابجایی‌ها، با افزایش دمای بازپخت، کاهش یافته‌اند. میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها به روش شرر به دست آمد و با نتایج روش‌های دقیق‌تری مانند روش ویلیامسون-هال مقایسه شدند. نتایج به‌دست آمده از تحلیل ویلیامسون-هال، نشان می‌دهد که با افزایش دما اندازه‌ی بلورک‌ها افزایش و کرنش شبکه کاهش می‌یابند. تصویرهای به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی نیز نشان می‌دهد که با افزایش دما، نانوذرات به خوبی رشد کرده‌اند.

واژه‌های کلیدی: *نانوذرات اکسید قلع؛ سل-ژل؛ کرنش شبکه؛ ویلیامسون-هال؛ هالدر-واگنر.*

مقدمه

نیمرساناهای اکسیدهای شفاف به خاطر دو ویژگی همزمان رسانندگی الکتریکی نسبتا بالا و شفافیت اپتیکی زیاد در طول موجهای مرئی، کاربرد زیادی در صنایع و فناوری نشان می-دهند. اندازه‌ی ذرات و ریخت‌شناسی بلورک‌های سازنده‌ی در نانوساختارها، نقش مهمی در تغییر و بهبود ویژگی‌های فیزیکی آنها دارد [۱-۳]. اکسید قلع یک نیم‌رسانای نوع n با شکافت انرژی نسبتاً پهن، حدود ۳٫۶ الکترون ولت، در دمای اتاق است که به علت داشتن ویژگی‌هایی از قبیل: وابستگی رسانش الکتریکی به دما، نور و چگالی حامل‌های بالا کاربردهای زیادی دارد. به عنوان نمونه اکسید قلع در ساخت حسگرهای گازی، باطری‌های خورشیدی بر پایه‌ی رنگ، دستگاه‌های اپتوالکترونیکی، صفحه‌ی نمایش بلور مایع، مواد الکترودی و فوتوکاتالیست‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. اکسید قلع دارای شفافیت بسیار خوبی در ناحیه‌ی‌مرئی طیف الکترومغناطیس است. در طول موجهای پایین‌تر از ۰٫۴ mμ، جذب‌کننده‌ی نور بوده و در ناحیه‌ی طول موجهای بلندتر از ۱٫۵ mμ، درصد بیشتری از نور را بازتاب می‌دهد [۴-۸].

در سال‌های اخیر تلاش‌های گسترده‌ای در زمینه‌ی ساخت و سرشتی‌یابی نانوذرات دی‌اکسیدقلع به‌عمل آمده است. روش-های مختلفی برای همنهشت نانوذرات دی‌اکسیدقلع مانند سل-ژل، همرسوبی، گرماب وجود دارد. ویژگی‌های ساختاری مانند اندازه‌ی بلورک‌ها و میکروکرنش‌های مانده، به صورت بسیار زیادی به روش‌های ساخت بستگی دارد [۹-۱۱].

هدف از این پژوهش بررسی اثر دما بر شبکه‌ی بلوری و ریزکرنش های مانده در نانوذرات اکسید قلع تهیه شده به روش

*نویسنده مسئول: تلفن و نمابر: (۱۱۴) ۰۵۱۳۸۸۰۱۴۶۴، پست الکترونیکی: lmotevali@mshdiau.ac.ir

سل-ژل و براورد اندازه بلورک‌ها با دقت بیشتر است. برای بررسی کرنش شبکه از مدل‌های مختلف استفاده شد، و نتایج با هم مقایسه شدند.

روش بررسی

در این پژوهش نخست نانوذرات اکسید قلع به روش سل-ژل ساخته، و الگوهای پراش پرتو X آن‌ها تهیه شدند. سپس با استفاده از مدل‌های مختلف، میانگین نانوذرات و کرنش شبکه بلوری نمونه‌ها و نتایج با یکدیگر مقایسه شدند. همچنین تصاویر به‌دست آمده از میکروسکوپ‌های الکترونی نیز بررسی شدند. مراحل مختلف این بررسی در ادامه توضیح داده می‌شوند.

روش ساخت و مشخصه یابی نانو ذرات SnO_2

در این کار پژوهشی برای ساخت نانوذرات از روش سل- ژل استفاده شد. در روش سل- ژل از ترکیبات آبدار نظیر هیدروکسیل‌ها و قلیاها استفاده می‌شود، این روش در گروه روش‌های مرطوب رده‌بندی می‌شود. نانوذرات تهیه شده با این روش نسبت به روش‌های دیگر از همگنی و خلوص بالاتر و نیز واکنش پذیری بیشتری برخوردارند. برای تهیه سل، ۰/۱ مول کلرید قلع دوآبه در ۵۰cc آب نایونیده و ۵۰cc اتانول حل شد. سپس محلول حاصل به مدت ۰/۵ ساعت در دمای ۴۰ °C به وسیله همزن مغناطیسی هم زده شد. هنگام هم‌زدن اسیدسیتریک (عامل همبافت‌ساز) با نسبت مولی ۳ به یک نسبت به کلرید قلع و اتیلن گلیکول (عامل پلیمرساز) با نسبت مولی ۲ به یک، نسبت به کلرید قلع به آرامی به محلول اضافه شد و محلول حاصل به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۲۰ °C آسایش شد تا محلولی همگن به‌دست آید. پس از آن، محلول در بشر ریخته شد، و به مدت ۲۰ ساعت در دمای ۸۰ °C در حمام روغن به‌طور غیرمستقیم گرمادهی شد تا ژل چسبناکی تشکیل شود. در مرحله‌ی بعد گرمادهی مستقیم در دمای ۸۰ °C به مدت ۱۰ ساعت انجام گرفت و ژلی پفکی حاصل شد. با ادامه‌ی مرحله گرمادهی در دمای ۱۵۰°C به مدت ۱۲ ساعت ژل کاملاً خشک شد. در پایان ژل خشک شده از بشر خارج و در هاون دستی سائیده شد و پودر سنج الکترونی مورد نظر به‌دست آمد و در دماهای مختلف ۳۵۰، ۴۵۰ و ۵۵۰ °C در کوره گرمادهی شدند.

برای بررسی ساختار بلوری نانوذرات، از پراش سنج الکترونی پرتو X (XRD) مدل D8 ساخت شرکت بروکر، و برای تصاویرTEM و FESEM نیز از میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی موجود در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی، و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی موجود در دانشگاه تهران استفاده شد.

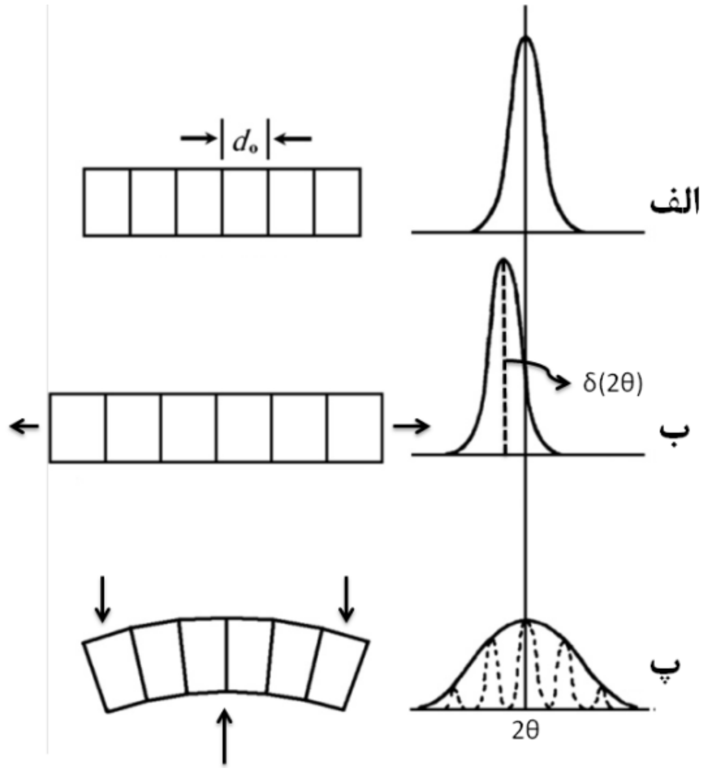
برای شناسایی ساختار فاز SnO_2، طیف پراش پرتو X نانوذرات با گام ۰/۰۴ در گستره‌ی ۷۰°- ۲۰° = 2θ گرفته شد. با توجه به شدت قله‌های موجود در طیف پراش و تغییرات وابسته به شدت و پهنای قله‌ها، راستای اصلی رشد بلور، اندازه بلورک‌ها و نوع ساختار نانوذرات بدست آمد.

روش‌های تحلیل الگوهای پراش پرتو X

پهنای قله‌های پراش در طیف‌های به‌دست آمده از پراش سنج پرتو X به میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها و میکروکرنش‌ها وابسته است. اندازه‌ی بلورک‌ها معیاری از اندازه حوزه‌ها را به دست می‌دهد که همدوس پراشیده می‌شوند این اندازه لزوما با اندازه-ی ذرات تشکیل دهنده، یکسان نیست [۱۲]. کرنش شبکه نیز ناشی از عوامل گوناگونی مانند نواقص بلوری یا نابجایی‌ها و تنش‌های گوناگون مانده در شبکه، است [۱۲]. اندازه‌ی بلورک-ها و کرنش شبکه هر یک به گونه‌ای روی قله‌های براگ اثر می-گذارند. هر دوی این عوامل باعث افزایش پهنا و شدت قله و نیز جابجایی زاویه‌ای قله می‌شوند. کرنش شبکه می‌تواند به صورت یکنواخت یا نایکنواخت باشد. شکل ۱ این دو نوع کرنش را در شبکه نشان می‌دهد. با توجه به اینکه کرنش شبکه و یکنواختی آن در تعیین اندازه‌ی بلورک‌ها نقش دارند، روش‌های مختلفی برای تحلیل الگوهای پراش و تعیین میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها و بررسی شده است. یکی از متداول‌ترین روش‌ها برای تعیین میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها روش شرر است. در این روش پهنای قله با استفاده از تمام پهنا در نیم ارتفاع برآورد شده و سپس از رابطه‌ی ۱ اندازه‌ی بلورک محاسبه می شود [۱۲،۱۳].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos\theta_{hkl}} \rightarrow \cos\theta = \frac{k\lambda}{D}\left(\frac{1}{\beta_D}\right) \qquad (1)$$

در این رابطه D میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها، β پهنای قله در نیم ارتفاع، K ثابت اثر شکل (برای ذرات کروی برابر یک [۱۴])، و λ طول موج پرتو ایکس است. در حالتی که نیمرخ قله، لورنتسی (کوشی) کامل باشد مقدار پهنای قله، β_D، از رابطه‌ی ۲ و درحالتی که نیمرخ قله گوسی باشد پهنای قله از رابطه ۳ به‌دست می‌آید [۱۵].



شکل ۱ نمایشی از انواع تنش و اثر آن بر قله‌ی پراش. الف- بلور بدون کرنش، ب- کرنش یکنواخت در بلور و پ- کرنش نایکنواخت در بلور.

در اینجا پهن شدگی ناشی از دستگاه با β_{ins}، و پهن‌شدگی اندازه‌گیری شده، با β_{obs} نشان داده شده‌اند.

$$\beta_D = \beta_{obs} - \beta_{ins} \quad (۲)$$

$$\beta_D = (\beta_{obs}^{۲} - \beta_{ins}^{۲})^{۱/۲} \quad (۳)$$

از آنجا که در اغلب روش‌های تولید مواد نانو، ریز شدن دانه ها همراه با کرنش در شبکه است، برای کاهش خطا در تعیین اندازه‌ی بلورک باید همزمان سهم ریز شدن بلورک‌ها و افزایش کرنش در پهنای قله‌ها را در نظر گرفت [۱۴]. اندازه‌ی بلورک ها با $\frac{۱}{\cos\theta}$ و کرنش شبکه با $\frac{۱}{\tan\theta}$ متناسب است [۱۶]. اگر پهن شدگی قله‌ها فقط ناشی از اندازه‌ی بلورک‌ها و کرنش در نمونه باشد، و یا به عبارت دیگر اگر اثرهای دستگاه تصحیح شوند، این دو اثر هر دو باید در پهن شدگی خطوط پراش در نظر گرفته شوند.

برای تعیین کرنش ناشی از تغییر شکل شبکه، بسته به یکنواختی یا نایکنواختی کرنش، می‌توان از یکی از سه روش اصلاح شده‌ی ویلیامسون- هال (W-H[1]) استفاده کرد. مدل‌های ویلیامسون-هال (W-H) عبارتند از مدل تغییر شکل یکنواخت[2] (UDM)، مدل تنش تغییر شکل یکنواخت[۳] (USDM) و مدل چگالی انرژی تغییر شکل یکنواخت UDEDM[۴]. در مدل UDM، سرشت بلور همسانگرد است در حالی که در دو مدل USDM و UDEDM سرشت آن ناهمسانگرد در نظر گرفته می‌شود [۱۷]. بنابر شکل ۱، کرنش همسانگرد موجب تغییر فاصله صفحات و در نتیجه تغییر زاویه‌ی پراش می‌شود، یعنی روی محل قله تاثیر می گذارد، ولی شدت قله را تغییر نمی دهد [۱۲]. دراین مدل کرنش شبکه درتمام جهات بلور، یکنواخت است. در مدل UDM برای بلور-هایی با سرشت همسانگرد برای محاسبه‌ی کرنش از رابطه ی ۴ استفاده می شود [۱۵].

$$\beta_{hkl} = \beta_D + \beta_S = \frac{k\lambda}{D\cos\theta} + 4\varepsilon\tan\theta \quad (۴)$$

در این رابطه، ε مقدار کرنش، β_s پهنای انتگرالی قله‌های موجود در طیف، θ زاویه‌ی پراش، D اندازه بلورک‌ها و λ طول موج بکار گرفته است. در مدل USDM کرنش غیرخطی است ولی فرض می‌شود کرنش شبکه کوچک است و در نتیجه

1- Williamson-Hall (W-H)

2- Uniform Deformation Model (UDM)
3- Uniform Deformation Stress Model (UDSM)
4- Uniform Deformation Energy Density Model (UDEDM)

رابطه‌ی تنش با کرنش، خطی بوده و از قانون هوک پیروی می‌کند. در نتیجه تناسب خطی بین تنش (σ) وکرنش از رابطه‌ی $\sigma = Y_{hkl}\varepsilon$ به‌دست می‌آید که درآن Y_{hkl} ثابت تناسب است و مدول یانگ نامیده می‌شود [۱۵]. در اینصورت رابطه‌ی ۴ به رابطه‌ی ۵ تبدیل می‌شود.

$$\beta_{hkl}\cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\frac{\sigma}{Y_{hkl}}\sin\theta \qquad (۵)$$

دراینجا Y_{hkl} مدول یانگ در راستای عمود بر دسته صفحات بلوری hkl است [۱۵]. این کمیت برای ساختار چارگوشی با رابطه‌ی ۶ داده می‌شود. در این رابطه s_{ij} ثابت‌های کشسانی و h، k و l شاخص‌های میلر هستند.

$$\frac{1}{Y_{hkl}} = \frac{S_{11}(h^2+K^2)+l^2(2s_{13}+s_{44})}{(h^2+k^2+l^2)} + \frac{l^4(s_{33}-2s_{13}-s_{44})+h^2k^2(2s_{12}+s_{66})}{(h^2+k^2+l^2)^2} \qquad (۶)$$

مقدار این ثابت‌ها برای ساختار چارگوشی $SnO_۲$ عبارتند از [۱۳]:

$s_{۱۱}$=۷/۴۲۶، $s_{۱۲}$ = -۴/۴۰۸، $s_{۱۳}$ =۱/۰۴۳۸، $s_{۳۳}$ = ۲/۹۴۶، $s_{۴۴}$ = ۲/۷، $s_{۶۶}$ = ۴/۸۲۱۶

در مدل چگالی انرژی یکنواخت، UDEDM، دیگر تغییرات کشسان در نظر گرفته نمی‌شود. در این صورت چگالی انرژی u به عنوان تابعی از کرنش شبکه بیان شده و به‌صورت $u = \frac{1}{2Y_{hkl}\varepsilon_{hkl}^2}$ است. با جایگزینی u در رابطه‌ی ۵، معادله‌ی ویلیامسون- هال به رابطه‌ی ۷ اصلاح می‌شود [۱۵].

$$\beta_{hkl}\cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + \left(4\sin\theta\left(\frac{2}{Y_{hkl}}\right)^{\frac{1}{2}}\right)u^{1/2} \qquad (۷)$$

دراینجا تنش و چگالی انرژی مربوط به تغییر شکل با رابطه‌ی $u = \sigma^2/ 2Y_{hkl}$ به هم مربوط می‌شوند. با استفاده از رابطه‌ی ۷ اندازه‌ی بلورک ها با دقت بسیار خوب و بدون اثرات عوامل مربوط به کرنش به دست خواهد آمد [۱۲-۱۵].

هنگامی که در الگوی پراش، همپوشی وجود داشته باشد استفاده از توابع ریاضی ویت[5] برای توصیف شکل خطوط پراش استفاده می‌شود. هالدر و واگنر تقریبی برای پهنای انتگرالی تابع ویت به صورت زیر ارائه دادند [۱۸].

$$\beta_{hkl}^2 = \beta_L\beta_{hkl} + \beta_G^2 \qquad (۸)$$

که در آن β_L و β_G به ترتیب عبارتند از پهن شدگی وابسته به توزیع‌های لورنتسی و گاوسی. در روش هالدر- واگنر، اندازه‌ی بلورک و کرنش شبکه، با رابطه‌ی ۹ توصیف می‌شوند [۱۶].

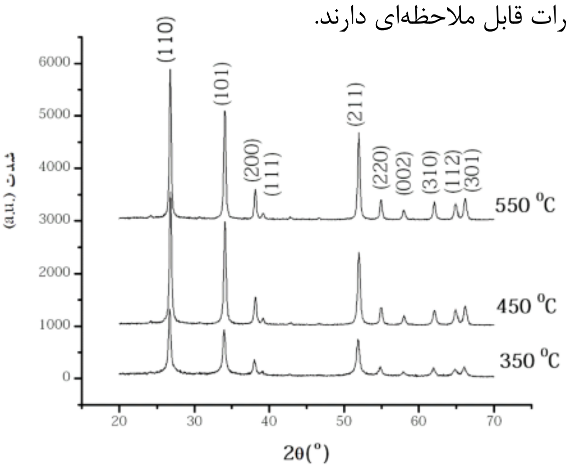
$$\left(\frac{\beta^*_{hkl}}{d^*_{hkl}}\right)^2 = \frac{1}{D}\left(\frac{\beta^*_{hkl}}{d^{*2}_{hkl}}\right) + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 \qquad (۹)$$

که در آن $\beta^*_{hkl} = \beta_{hkl}\cos\theta/\lambda$ و $d_{hkl}^{2} = 2d_{hkl}\cos\theta/\lambda$ است. برای تعیین موقعیت قله‌ی منحنی پراش، می‌توان موقعیت تابع بیشینه را که با کل منحنی پراش همخوانی دارد در نظرگرفت.

برای برآورد اندازه ی بلورک و کرنش از روی الگوی پراش ، و به منظور برازش منحنی، روش مناسب این است که نقاطی با پراکندگی کمتر را انتخاب کنیم. از آنجا که تنها قله‌های اصلی در محاسبات استفاده می‌شوند، بنابراین دقت نمودارهای روش ویلیامسون - هال و هالدر- واگنر برای براورد اندازه‌ی کرنش کاهش می‌یابد [۱۵].

بحث و بررسی

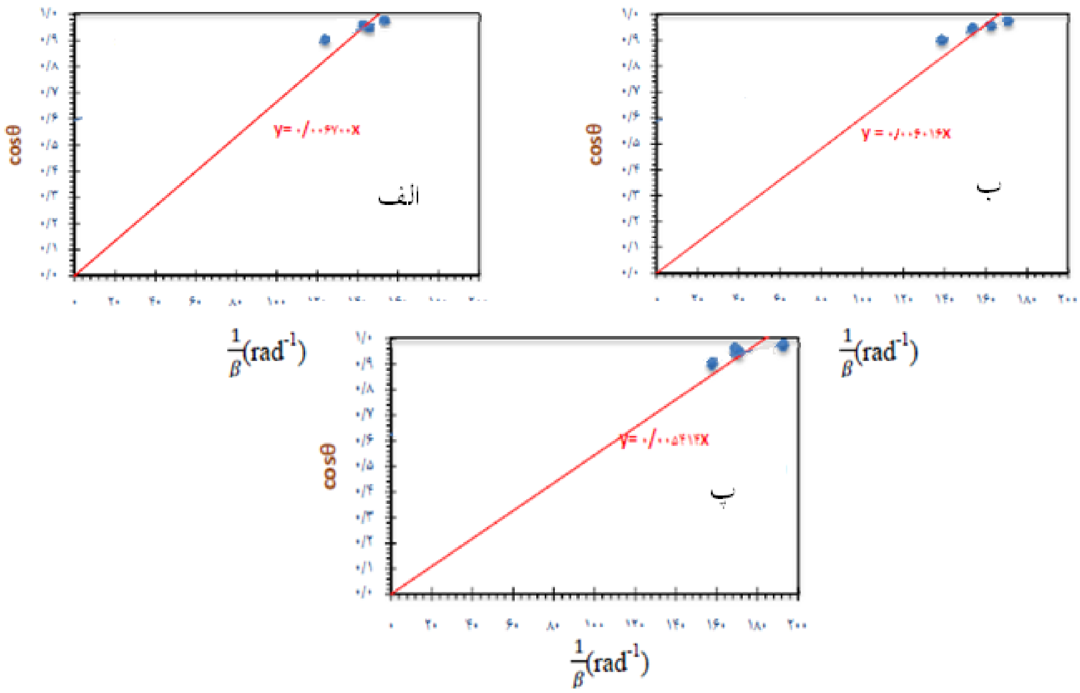
شکل ۲ الگوهای پراش پرتو X نانوذرات $SnO_۲$ تهیه شده به روش سل-ژل در دماهای بازپخت ۳۵۰،۴۵۰ و ۵۵۰ °C را نشان می‌دهد. چنانکه در شکل دیده می‌شود، ساختار چارگوشی $SnO_۲$ بدون هیچ فاز اضافی تشکیل شده است که نشان دهنده‌ی خلوص بالای نمونه‌هاست. شاخص‌های میلر وابسته به دسته صفحات بلوری این ساختار بلوری، درشکل مشخص شده است. چنانکه ملاحظه می‌شود در ساختار نانوذرات $SnO_۲$ که در دمای ۳۵۰°C گرمادهی شده‌اند، پهنای قله‌های پراش زیاد و شدت آن‌ها کم است. سه راستای برتر در این الگوهای پراش عبارتند از: (۱۱۰)، (۱۰۱) و (۲۱۱). با افزایش دمای بازپخت شدت این قله‌ها نسبت به قله‌های دیگر تغییرات قابل ملاحظه‌ای دارند.



شکل ۲ الگوهای پراش پرتو X نانوذرات $SnO_۲$ تهیه شده به روش سل-ژل در دماهای باز پخت ۳۵۰،۴۵۰ و ۵۵۰°C.

5 -Voigt function

برای تعیین میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها از روش شرر، با توجه به رابطه ۱، نمودار Cosθ برحسب ۱/β با استفاده از داده‌های قله‌های الگوی پراش رسم شد. این نمودارها در شکل ۳ آورده شده‌اند. در این نمودارها با برازش خطی که از مبدا می‌گذرد و تعیین شیب خط، اندازه‌ی بلورک‌ها به‌دست آمد. همچنین با به کارگیری رابطه‌ی ۱ برای تک تک قله‌های اصلی، اندازه‌ی بلورک‌ها جداگانه هر قله محاسبه شد و میانگین آن‌ها به‌دست آمد و نتایج در جدول ۱ گردآوری شده‌اند. میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها به‌دست آمده از شیب برازش خطی که از مبدأ می گذرد و از روش میانگین‌گیری، نتایج تقریبا یکسانی ارائه می‌کنند و نشان می‌دهند که با افزایش دما اندازه‌ی بلورک‌ها افزایش یافته است.



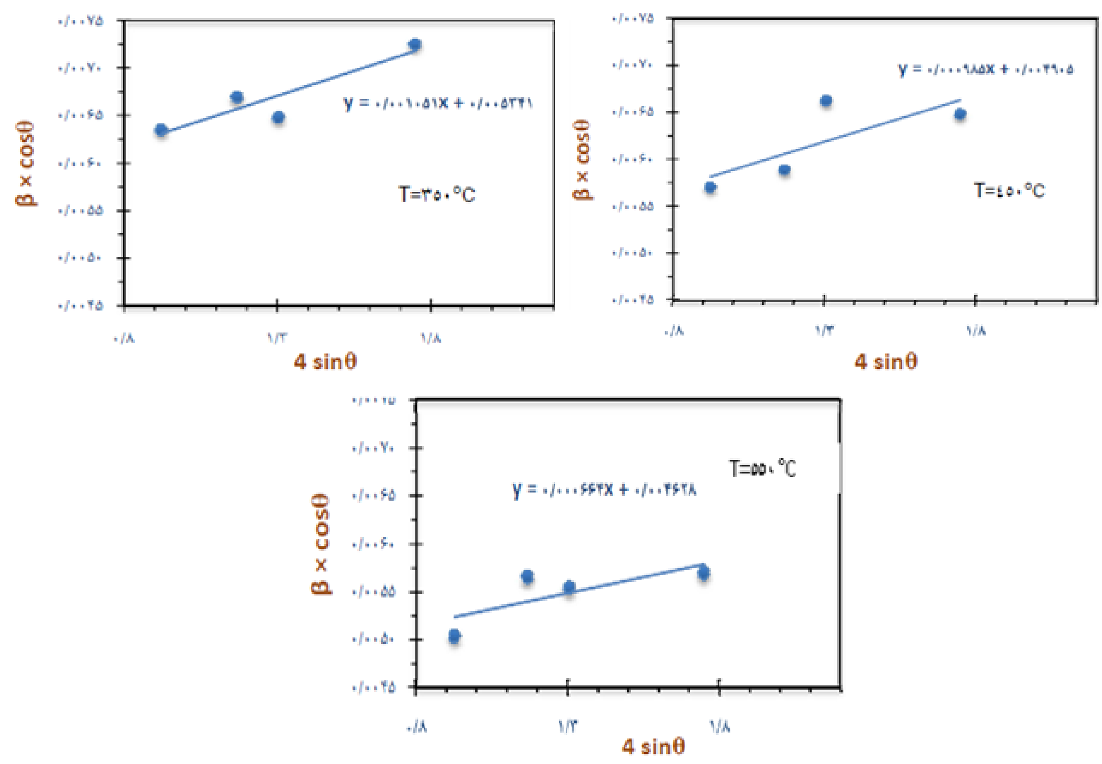
شکل ۳ نمودار داده‌های پراش با استفاده از مدل شرر و برازش خطی گذار از مبدا برای نمونه‌های تهیه شده در دمای بازپخت الف. ۳۵۰ ب. ۴۵۰ و پ. ۵۵۰ درجه‌ی سانتیگراد. میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها از شیب برازش خطی مناسب به‌دست آمده است.

جدول ۱ اطلاعات ساختاری، پهنای قله و اندازه‌ی میانگین، اندازه بلورک‌های اکسید قلع به دست آمده از تحلیل الگوهای پراش پرتو ایکس برای سه قله اصلی با استفاده از روش شرر.

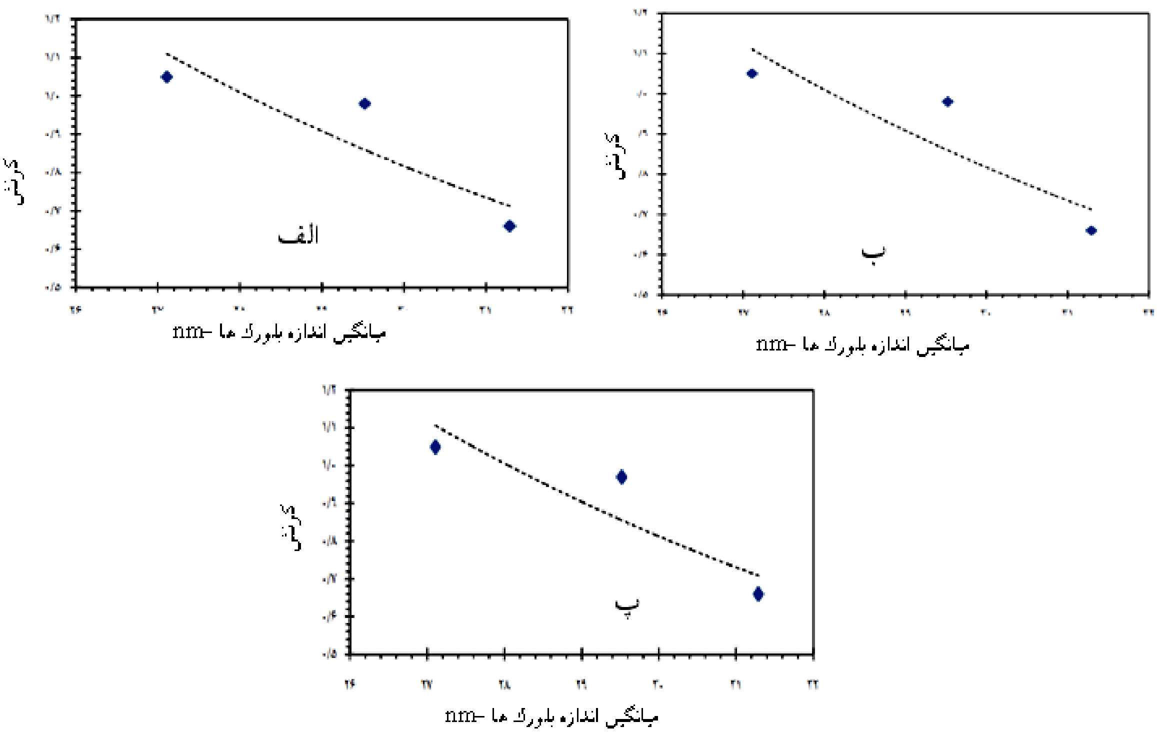
برازش خطی گذرانده ازمبدأ (nm)	میانگین (nm)	D(nm)	FWHM 2Theta (°)	2θ(deg.)	hkl	دمای بازپخت (°C)
۲۱٫۶۱	۲۱٫۴۸	۲۲٫۸۱	۰٫۳۷۴	۲۶٫۶۸	۱۱۰	۳۵۰
		۲۱٫۶۴	۰٫۴۰۱	۳۳٫۹۶	۱۰۱	
		۱۹٫۹۸	۰٫۴۶۲	۵۱٫۸۶	۲۱۱	
۲۴٫۱	۲۴٫۱۱	۲۵٫۳۹	۰٫۳۳۶	۲۶٫۷۲	۱۱۰	۴۵۰
		۲۴٫۵۹	۰٫۳۵۳	۳۴	۱۰۱	
		۲۲٫۳۵	۰٫۴۱۳	۵۱٫۹۲	۲۱۱	
۲۶٫۸۲	۲۶٫۵۹	۲۸٫۷۲	۰٫۲۹۷	۲۶٫۸۲	۱۱۰	۵۵۰
		۲۵٫۶۰	۰٫۳۳۹	۳۳٫۹۶	۱۰۱	
		۲۵٫۴۳	۰٫۳۶۳	۵۱٫۹	۲۱۱	

برای به‌دست آوردن کرنش شبکه و مقدار واقعی تری برای میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها، از روش‌های ویلیامسون-هال و هالدر-واگنر استفاده شد. با توجه به رابطه‌ی ۴ در مدل UDM نمودار تغییرات β_{hkl} Cosθ نسبت به ۴Sinθ رسم شد. این نمودارها در شکل ۴ آورده شده‌اند همچنین در هر نمودار، به نقاط به دست آمده یک خط برازش داده شده و شیب خط و عرض از مبدا آن تعیین شد. با توجه به رابطه‌ی ۴، و با دانستن شیب خط و عرض از مبدا آن، به ترتیب، کرنش شبکه و اندازه‌ی بلورک‌ها تعیین شدند. به همین ترتیب با توجه به رابطه‌ی ۵ در مدل USDM نمودار β_{hkl} Cosθ را برحسب ۴Sinθ/Y_{hkl} و با توجه به رابطه‌ی ۷ در مدل UDEDM، نمودار β_{hkl} Cosθ را بر حسب $۴Sinθ(۲/Y)^{۱/۲}$ برای سه نمونه رسم شدند و با برازش خطی مناسب، شیب و عرض از مبدا هر خط به دست آمد و از روی آنها، میانگین اندازه بلورک‌ها و کرنش شبکه برای هر نمونه حاصل شد. در مدل UEDEDM مقدار میانگین مدول یانگ با استفاده از رابطه‌ی ۶ ، GPa ۱۱۸به دست آمد که به مقدار گزارش شده بسیار نزدیک است [۱۹]. نتایج به‌دست آمده از این مدل‌ها در جدول ۲ آورده شده‌اند. با استفاده از نتایج به‌دست آمده، نمودار تغییرات کرنش نسبت به میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها برای مدل‌های ویلیامسون-هال رسم شدند. این نمودارها در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. هر سه نمودار شکل ۵ کاهش خطی کرنش شبکه را با افزایش میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها نشان می‌دهند. با توجه به آن که با افزایش دما، میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها افزایش یافته است، می‌توان گفت افزایش دما موجب کاهش کرنش شبکه شده است. به عبارتی با افزایش دما، عواملی مانند نقص‌های بلوری و دررفتگی‌ها کم شده و در نتیجه تنش در بلورک‌ها کاهش یافته و این خود منجر به افزایش اندازه‌ی بلورک‌ها و کاهش کرنش شبکه شده است. همچنین کاهش نواقص بلوری منجر به کاهش چگالی انرژی شد.

مشابه روش ویلیامسون-هال، در مدل هالدر- واگنر، نمودار تغییرات $\left(\frac{\beta^*_{hkl}}{d^*_{hkl}}\right)^2$ را برحسب $\left(\frac{\beta^*_{hkl}}{d^{*2}_{hkl}}\right)$ با استفاده از داده‌های وابسته به قله‌های اصلیXRD رسم شده‌اند. برای هر دمای بازپخت یک نمودار تهیه شد و مانند نمودارهای پیشین در هر نمودار، به نقاط به‌دست آمده یک خط برازش داده و شیب خط و عرض از مبدا آن تعیین شد و از آنجا کرنش شبکه و میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها با استفاده از این مدل، به‌دست آمد. این نتایج نیز در جدول ۲ وارد شده‌اند.



شکل ۴ نمودار داده‌های پراش با استفاده از مدل UDM برای نمونه‌های تهیه شده در دماهای بازپخت مختلف.

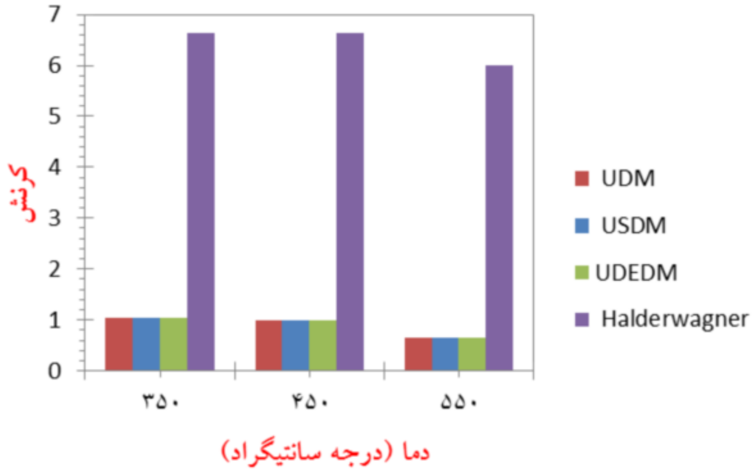


شکل ۵ نمودار تغییرات کرنش نسبت به میانگین اندازه‌ی بلورک‌های به‌دست آمده از سه روش الف UDM، ب USDM و پ UDEDM.

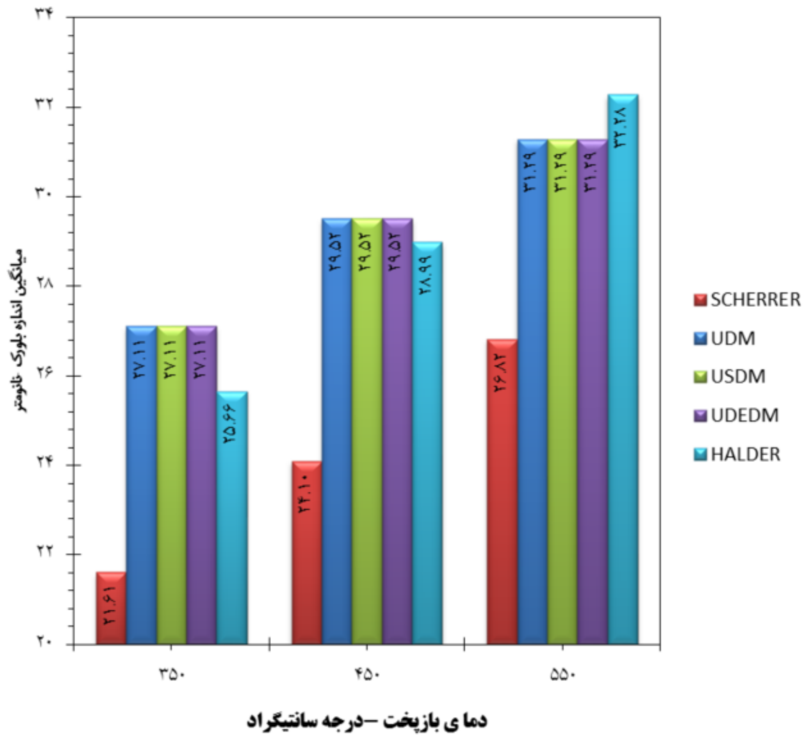
با نگاهی به نتایج جدول ۲ دیده می‌شوند اندازه‌ی کرنش‌های شبکه در سه روش UDM، USDM و UDEDM ویلیامسون هال تفاوت چشمگیر باهم ندارند. کرنش به‌دست آمده از مدل‌های ویلیامسون- هال و مدل هالدر- واگنر در نمودار ستونی شکل ۶ با هم مقایسه شده‌اند. از نمودار کرنش بر حسب دما، دیده می‌شود که کرنش محاسبه شده در مدل های مختلف ویلیامسون- هال با دقت زیادی با هم برابرند. این نشان می دهد که همه‌ی کرنش های ظاهر شده در نمونه‌ها ماهیت یکنواخت و همسانگرد دارند و ناهمسانگردی زیادی در آن‌ها وجود ندارد. میزان کرنشی که با روش هالدر– واگنر به دست آمد، بیشتر از مقدار محاسبه شده با روش ویلیامسون-هال است. این تفاوت قابل توجه می تواند به سهم زاویه های کوچک در روش هالدر- واگنر وابسته باشد. به نظر می‌رسد که جابجایی شبکه دارای اثر چشمگیری بر پهنای قله‌های دیده شده در زاویه‌های کمتر در مقایسه با زاویه‌های بیشتر دارد. اندازه‌ی بلورک‌های به‌دست آمده از مدل‌های مورد بررسی در نمودار ستونی شکل ۷ مقایسه شده‌اند. دیده می‌شود که اندازه‌ی بلورک‌ها در روش شرر بسیار کمتر از مقدار به دست آمده از مدل‌های دیگر است. همچنین میانگین اندازه‌ی بلورک‌های به‌دست آمده از مدل هالدر- واگنر بیشتر از نتایج به دست آمده از مدل‌های ویلیامسون- هال است. این نمودار نشان می‌دهد که روند افزایش اندازه‌ی بلورک‌ها با دمای بازپخت، در دو مدل هالدر- واگنر و شرر مشابه بوده و نسبت به روش ویلیامسون- هال بیشتر است.

جدول ۲ نتایج به‌دست آمده از تحلیل الگوهای پراش پرتو ایکس با استفاده از مدل‌های مختلف. D میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها، ε کرنش شبکه، σ تنش شبکه، u چگالی انرژی.

دما	شرر	روش ویلیامسون-هال									روش هالدر-واگنر	
(°C)	D (nm)	UDM		USDM			UDEDM					
		D (nm)	$\varepsilon \times ۱۰^{-۳}$	D (nm)	$\varepsilon \times ۱۰^{-۳}$	σ(MPa)	D (nm)	$\varepsilon \times ۱۰^{-۳}$	σ(MPa)	u	D (nm)	$\varepsilon \times ۱۰^{-۳}$
۳۵۰	۲۱٫۶۱	۲۷٫۱۱	۱٫۰۵	۲۴٫۱۱	۱٫۰۵	۱۲۴	۲۷٫۱۱	۱٫۰۵	۱۲۴	۶۵٫۱۳	۲۵٫۶۶	۶٫۶۳
۴۵۰	۲۴٫۱	۲۹٫۵۲	۰٫۹۸	۲۹٫۵۲	۰٫۹۸	۱۱۶	۲۹٫۵۲	۰٫۹۷	۱۱۴٫۴۶	۵۷٫۲	۲۸٫۹۹	۶٫۶۳
۵۵۰	۲۶٫۸۲	۳۱٫۲۹	۰٫۶۶	۳۱٫۲۹	۰٫۶۶	۷۸	۳۱٫۲۹	۰٫۶۶	۷۸٫۳۳	۲۶	۳۲٫۲۸	۶



شکل ۶ مقایسه‌ی کرنش شبکه‌ی نانوذرات اکسیدقلع بر حسب دماهای باز پخت ۳۵۰،۴۵۰ و ۵۵۰ به دست آمده از تحلیل الگوهای پراش پرتو ایکس با استفاده از مدل‌های مختلف.

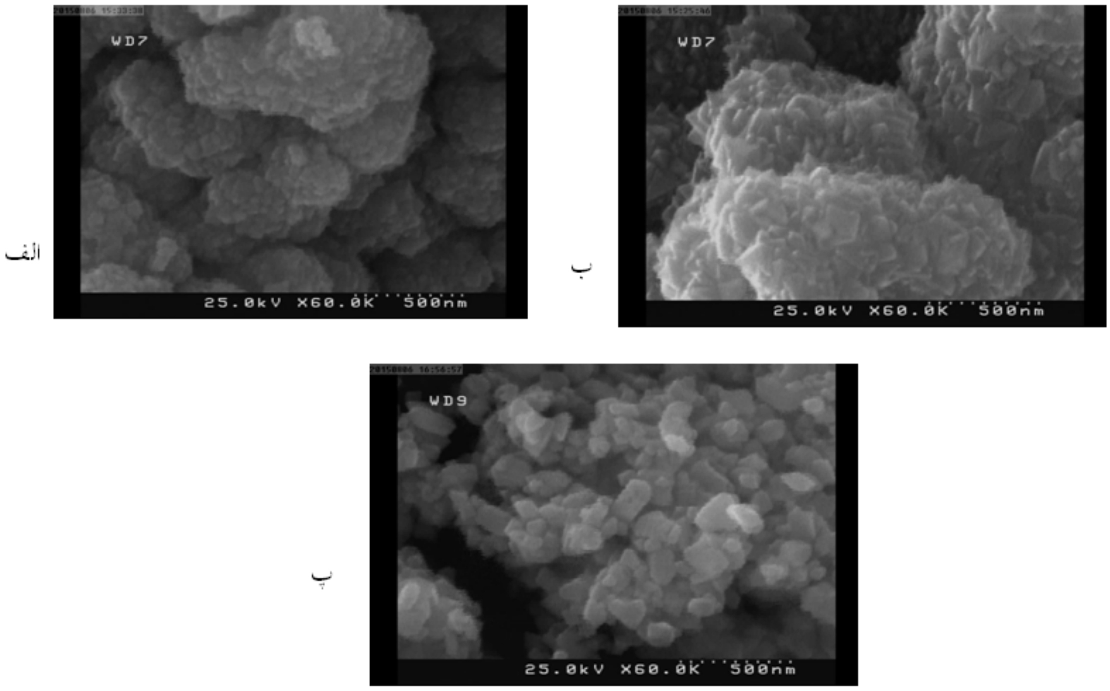


شکل ۷ مقایسه‌ی میانگین اندازه‌ی بلورک‌های نانوذرات اکسیدقلع بر حسب دماهای باز پخت ۳۵۰،۴۵۰ و ۵۵۰ به‌دست آمـده از تحلیـل الگوهـای پراش پرتو ایکس با استفاده از مدل‌های مختلف.

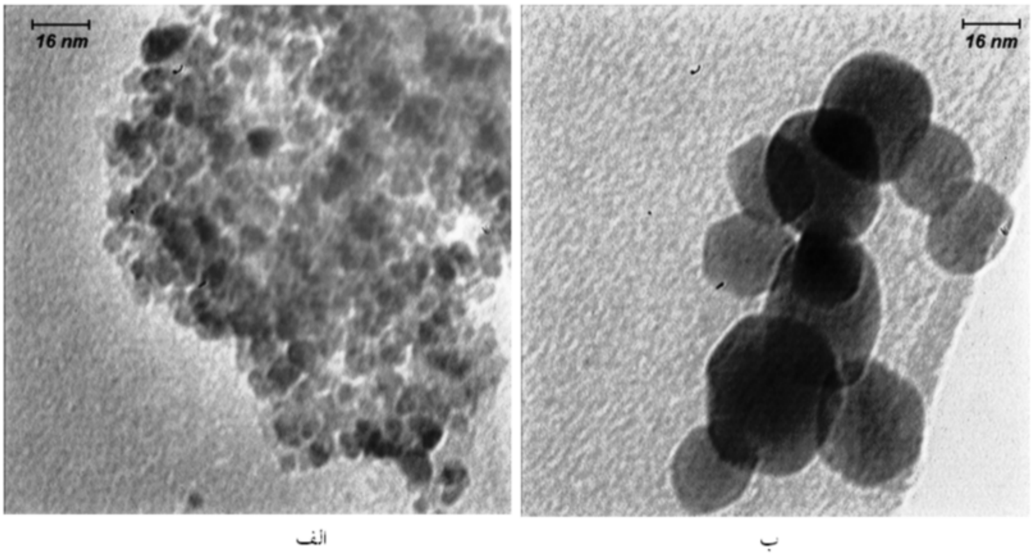
بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی

تصاویر گرفته شده با میکروسکوپ الکترونی FESEM در شکل۸ آورده شده‌اند. این تصاویر از نانوذرات پیش از ساییدن نهایی که برای جدا شدن نانوذرات صورت گرفت، فرایند رشد نانوذرات با دمای بازپخت به خوبی دیده می‌شوند.

پیش از تصویر برداری TEM، نخست نمونه‌ها در هاون به خوبی ساییده شده و سپس پس از فرایند آماده سازی تصاویر آن‌ها تهیه شدند. تنها تصاویر دو نمونه بازپخت شده در دمای ۳۵۰ و ۵۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد تهیه شدند. این تصاویر در شکل ۹ آورده شده‌اند. رشد نانوذرات همچنین شکل همگن آن‌ها در نمونه بازپخت شده در دمای ۵۵۰ درجه‌ی به خوبی دیده می‌شود. می‌دهد. با توجه به تصاویر TEM میانگین اندازه‌ی نانوذرات اکسید قلع بازپخت شده در دمای ۳۵۰ °C، حدود ۱۰ nm و در دمای ۵۵۰°C حدود ۳۶ nm است.



شکل ۸ تصاویر گرفته شده با میکروسکوپ FESEM از نمونه‌های تهیه شده در دمای بازپخت الف. ۳۵۰ ب.۴۵۰ و پ. ۵۵۰ درجه‌ی سانتیگراد.



شکل ۹ تصاویر گرفته شده با میکروسکوپ TEM از نمونه‌های تهیه شده در دمای بازپخت الف. ۳۵۰ و ب. ۵۵۰ درجه‌ی سانتیگراد.

برداشت

نانوذرات اکسید قلع به روش سل-ژل تهیه و در دماهای مختلف بازپخت شدند. با استفاده از الگوهای پراش پرتو ایکس، تشکیل فاز روتایل و تک فاز بودن نمونه‌ها تایید شد. بررسی الگوهای پراش پرتو X نمونه‌ها با مدل‌های مختلف نشان دادند که کرنش‌های شبکه، همگی همسانگرد هستند و با افزایش دما، این کرنش‌ها کاهش می‌یابند که نشان دهنده‌ی کاهش نواقص بلوری با افزایش دمای بازپخت است. دیده می‌شود که با حذف اثر کرنش شبکه با استفاده از روش‌های ویلیامسون-هال، می‌توان اندازه بلورک‌ها را با دقت بیشتری به دست آورد. اندازه بلورک‌ها به‌دست آمده با استفاده از روش ویلیامسون-هال، بزرگتر از مقادیر به‌دست آمده با روش شرر هستند. این نتایج

با تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ‌های الکترونی FESEM و TEM تایید شد.

مراجع

[1] Hecht D. S., Hu, L., Irvin, G., *"Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene and Metallic Nanostructures",* Advanced Materials 23 (2011) 1482.

[2] Minami T., *"Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes",* Semiconductor Science and Technology 20 (2005) S35.

[3] Edwards P. P., Porch A., Jones M. O., Morgan D. V., Perks R. M., *"Basic materials physics of transparent conducting oxides",* Dalton Transactions 19 (2004) 2995–3002.

[4] Zhang J., Gao L., *"Shynthesis and characterization of nanorystalline tin oxide by sol-gel method",* Solid state chemistry, 177 (2004) 1425-1430.

[5] Meynen V., Cool P., Vansat F., Dekany E.I., *"Preparation and characterization of SnO_2 nanoparticles of enhanced thermal stability: The effect of phosphoric acid treatment on $SnO_2.nH_2O$",* Colloids and surfaces A 268 (2005) 147-154.

[6] Adnan R., Razana A., Abdul Rahman I., AkhyarFarrukh M., *"Shynthesis and characterization of high surface area tin oxid nanoparticles via the sol-gel method as a catalyst for the hydrogenation of styrene"*, Chin.Chem.Soc 57 (2010) 222-229.

[7] Jagriti, chuhan P., *"Investigation of structural and optical properties of tin oxide",* Applied science Innovations private Limited 1 (2009) 160-167.

[8] Singh C., Ravi, Kohli, Nipin, Pal Singh, Manmeet, Singh, Onkar, *"Ethanol and LPG sensing characteristics of SnO2 activated Cr2O3 thick film sensor",* Bull. Mater. Sci. 33 (2010) 575–579.

[9] Gnanam S., Rajendran V., *"Anionic, cationic and nonionic surfactants-assisted hydrothermal synthesis of tin oxide nanoparticles and their photoluminescence property"*, Nano materials and Biostructures 5 (2010) 623-628.

[10] Chen J., Wang J., Zhang F.,Yan D., Zhang G., Zhuo R., Yan P., *"Structure and photoluminescence property of Eu-doped SnO2 nanocrystalline powders fabricated by sol-gel calcinations process",* Phys.D: Appl.Phys 41 (2008) 105306-105310.

[11] Hien Vu X., HuyAnh Ly T.,TrungKhuc Q., VuongDang D., Chien Nguyen D., *"LPG sensing properties of SnO2 nanoparticles doped with several metal oxides by a hydrothermal method",* Adv.Nat.Sci: Nanosci.Nanotechnol 1 (2010) 025014-025018.

[12] KhorsandZak A., Majid W.H., Abrishami M.E., Yousefi R., *"X-ray analysis of ZnO nanoparticles by WilliamsoneHall and size-strain plot Methods"*, Solid State Sciences 13 (2011) 251-256.

[13] MuhammedShafi P., Bose, Chandra, *"Impact of crystalline defects and size on X-ray line broadening: A phenomenological approach for tetragonal SnO_2 nanocrystals",* AIP Advances 5 (2015) 057137.

[14] Thiago S., Jose´, Ribeiro, Sasaki M., Vasconcelos F., *"Structural disorder of ball-milled, nanosized, Fe-doped SnO_2: X-ray diffraction and Mo¨ssbauer spectroscopy characterization",* J Mater Sci 47 (2012) 2630-2636.

[15] Motevalizadeh L., Heidary Z., Ebrahimizadeh Abrishami M., *"Facile template-free hydrothermal synthesis and microstrain measurement of ZnO nanorods",* Bull. Mater. Sci. 37 (2014) 397–405.

[16] Stokes A.R., Wilson A.J.C., Proc Cambridge Phil Soc 40 (1943) 197.

[17] Mote1V.D., Purushotham Y., Dole B.N., *"Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles",* Journal of Theoretical and Applied Physics 6 (2012).

[18] N. C. Halder, N. C. J. Wagner, *"Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements",* Acta Crystallography 20 (1966) 312.

[19] Miguel Angel Ramı´rez, Fernando Rubio-Marcos, Jose´ Francisco Ferna´ndez, Markus Lengauer, Paulo Roberto Bueno, Elson Longo, Jose´ Arana Varela, *"Mechanical Properties and Dimensional Effects of ZnO- and SnO2-Based Varistors",* J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 3105–3108.